

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-87402

(P2004-87402A)

(43) 公開日 平成16年3月18日 (2004.3.18)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 4/04

H O 1 M 4/04

A

5 H O 1 7

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

D

5 H O 2 9

H O 1 M 4/66

H O 1 M 4/66

A

5 H O 5 0

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

B

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2002-249529 (P2002-249529)

(22) 出願日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(74) 代理人 100098785

弁理士 藤島 洋一郎

(72) 発明者 小西池 勇

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ

ニー株式会社内

(72) 発明者 野田 和宏

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ

ニー株式会社内

F ターム (参考) 5H017 AA03 AA04 AS02 AS10 BB08
CC03 EE01 EE04 EE05

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極およびその製造方法、並びに電池

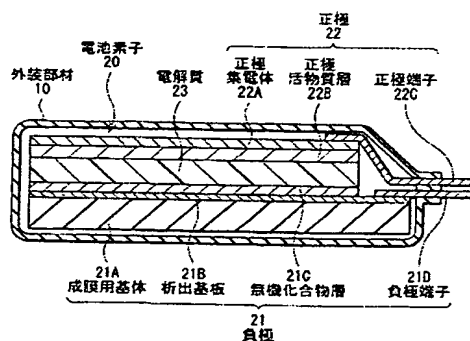
(57) 【要約】

【課題】 軽金属の析出・溶解反応を促進し、特性を向上させることができる負極およびその製造方法、並びにそれを用いた電池を提供する。

【解決手段】 負極21は、成膜用基体21Aの上に、Liを析出させるための析出基板21Bと、乾式成膜プロセスにより形成されたLiイオン伝導性を有する無機化合物層21Cとが積層された構成を有している。析出基板21BはCu、Ni、Ti、Mo、Ta、ステンレスなどのLiとの反応性が低い金属材料よりなり、充電時に無機化合物層21Cとの界面にLiが析出する。その際、無機化合物層21Cにより、Liの均一な析出・溶解反応が促進されると共に、Liの針状成長が抑制される。また、Liと電解質23との反応が抑制される。

【選択図】

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

軽金属を析出させる析出基板と、
この析出基板に設けられ、軽金属イオン伝導性を有する無機化合物層と
を備えたことを特徴とする負極。

【請求項 2】

前記無機化合物層は、乾式薄膜プロセスにより形成されたものであることを特徴とする請求項 1 記載の負極。

【請求項 3】

前記析出基板は、銅、ニッケル、チタン、モリブデン、タンタル、それらのうちの少なくとも 1 種を含む合金、あるいはステンレスのいずれかよりなることを特徴とする請求項 1 記載の負極。

【請求項 4】

前記無機化合物層は、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、窒化リチウム、リン酸リチウム、ケイ酸リチウム、硫化リチウム、リン化リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウムおよび窒化ホスホリルリチウムからなる群のうちの少なくとも 1 種、または原材料にこれらのうちの少なくとも 1 種を含むリチウム化合物を含有することを特徴とする請求項 1 記載の負極。

【請求項 5】

軽金属との反応性が異なる複数の層よりなり、軽金属を析出させる析出基板と、
この析出基板に設けられ、軽金属イオン伝導性を有する無機化合物層と
を備えたことを特徴とする負極。

【請求項 6】

前記無機化合物層は、乾式薄膜プロセスにより形成されたものであることを特徴とする請求項 5 記載の負極。

【請求項 7】

前記析出基板は、
銅、ニッケル、チタン、モリブデン、タンタル、それらのうちの少なくとも 1 種を含む合金、あるいはステンレスのいずれかよりなる低反応層と、
この低反応層の前記無機化合物層の側に設けられ、銀、炭素、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、カルシウム、亜鉛、ガリウム、インジウム、スズ、バリウム、鉛、ビスマス、あるいはこれらのうちの少なくとも 1 種を含む合金のいずれかよりなる高反応層と
を有することを特徴とする請求項 5 記載の負極。

【請求項 8】

前記無機化合物層は、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、窒化リチウム、リン酸リチウム、ケイ酸リチウム、硫化リチウム、リン化リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウムおよび窒化ホスホリルリチウムからなる群のうちの少なくとも 1 種、または原材料にこれらのうちの少なくとも 1 種を含むリチウム化合物を含有することを特徴とする請求項 5 記載の負極。

【請求項 9】

軽金属を析出させる析出基板の上に、乾式薄膜プロセスにより、軽金属イオン伝導性を有する無機化合物層を成膜する工程を含むことを特徴とする負極の製造方法。

【請求項 10】

軽金属との反応性が異なる複数の層よりなり、軽金属を析出させるための析出基板を形成する工程と、

この析出基板の上に、乾式薄膜プロセスにより、軽金属イオン伝導性を有する無機化合物層を成膜する工程と

を含むことを特徴とする負極の製造方法。

【請求項 11】

正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極は、軽金属を析出させる析出基板と、この析出基板に設けられ、軽金属イオン伝導性を有する無機化合物層とを有し、

前記電解質は、電解液、ゲル状電解質あるいは高分子電解質を含むことを特徴とする電池。

【請求項 1 2】

前記無機化合物層は、乾式薄膜プロセスにより形成されたものであることを特徴とする請求項 1 1 記載の電池。

【請求項 1 3】

前記析出基板は、銅、ニッケル、チタン、モリブデン、タンタル、それらのうちの少なくとも 1 種を含む合金、あるいはステンレスのいずれかよりなることを特徴とする請求項 1 1 記載の電池。 10

【請求項 1 4】

前記無機化合物層は、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、窒化リチウム、リン酸リチウム、ケイ酸リチウム、硫化リチウム、リン化リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウムおよび窒化ホスホリルリチウムからなる群のうちの少なくとも 1 種、または原材料にこれらのうちの少なくとも 1 種を含むリチウム化合物を含有することを特徴とする請求項 1 1 記載の電池。

【請求項 1 5】

正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極は、軽金属との反応性が異なる複数の層よりなり、軽金属を析出させる析出基板 20 と、この析出基板に設けられ、軽金属イオン伝導性を有する無機化合物層とを有し、

前記電解質は、電解液、ゲル状電解質あるいは高分子電解質を含むことを特徴とする電池。

【請求項 1 6】

前記無機化合物層は、乾式薄膜プロセスにより形成されたものであることを特徴とする請求項 1 5 記載の電池。

【請求項 1 7】

前記析出基板は、

銅、ニッケル、チタン、モリブデン、タンタル、それらのうちの少なくとも 1 種を含む合金、あるいはステンレスのいずれかよりなる低反応層と、 30

この低反応層の前記無機化合物層の側に設けられ、銀、炭素、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、カルシウム、亜鉛、ガリウム、インジウム、スズ、バリウム、鉛、ビスマス、あるいはこれらのうちの少なくとも 1 種を含む合金のいずれかよりなる高反応層とを有することを特徴とする請求項 1 5 記載の電池。

【請求項 1 8】

前記無機化合物層は、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、窒化リチウム、リン酸リチウム、ケイ酸リチウム、硫化リチウム、リン化リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウムおよび窒化ホスホリルリチウムからなる群のうちの少なくとも 1 種、または原材料にこれらのうちの少なくとも 1 種を含むリチウム化合物を含有することを特徴とする請求項 1 5 記載の電池。 40

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、軽金属を析出させる析出基板を備えた負極、およびその製造方法、並びにそれを用いた電池に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、携帯電話、ノート型 P C、ハンディカム、P D A などのポータブル機器の電源用として小型で高エネルギー密度を有する高性能二次電池の要求が高まっている。現在、一般的に用いられている高性能二次電池としては、正極にリチウムイオンを離脱・挿入可能な 50

リチウム遷移金属酸化物を用い、負極にカーボンを用いたリチウムイオン二次電池が挙げられる。しかし、このリチウムイオン二次電池は負極にカーボンを用いているので、本来リチウム (Li) が持つ高エネルギー密度を充分には達成することができず、これに代わるさらなる高容量エネルギーデバイスの要求が大きくなっている。

【 0 0 0 3 】

一方、同じリチウム系二次電池でも、負極にカーボンを用いたリチウムイオン二次電池に比べて高エネルギー密度を得ることができるものとして、負極にリチウムと金属間化合物を形成する合金を用いたものや、または負極に金属リチウムを用い、リチウムの析出・溶解反応を利用したものなどが注目されている。中でも、電池の組み立て時に負極に金属リチウムを用いず、銅 (Cu) あるいはニッケル (Ni) などよりなる予めリチウムの存在 10
しないいわゆるリチウムフリー負極を用い、負極でリチウムを析出溶解させるようにした二次電池の開発が望まれている。このような二次電池の実用化が可能となれば、負極を更に薄膜化することができ、エネルギー密度を一層向上させることができると共に、製造工程において活性の高い金属リチウムを取り扱う必要がなく、製造プロセスが簡便となり、更には、回路実装プロセスなどの電子機器との複合プロセスも可能となる。

【 0 0 0 4 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかしながら、金属リチウムの析出・溶解反応を伴うリチウム二次電池は古くから検討が行われているにも関わらず、未だ様々な問題点が残されており、実用化が難しい。その原因の一つとしては、充放電サイクルに伴い不均一なリチウムの析出が起こり、金属リチウ 20
ムの針状結晶が生じることが挙げられる。この針状結晶が生成すると、成長した針状結晶が脱落してしまい、電池寿命が著しく低下するだけでなく、内部短絡を引き起こす可能性も高くなり、性能面、安全性共に大きな問題となる。

【 0 0 0 5 】

他にも、金属リチウムの反応性が非常に高いことも挙げられ、電解質との反応や、あるいは析出した金属リチウムの安全性などの問題が生じてしまう。また、金属リチウムを負極に用いるリチウム二次電池では、製造時において通常雰囲気下での取り扱いが難しいという問題もある。更に、最近では安全性等の観点から高分子電解質を用いたリチウム系二次電池の検討も盛んであるが、高分子化合物と金属リチウムとの反応、あるいは負極と電解質との接触性などの問題もある。

30

【 0 0 0 6 】

加えて、いわゆるリチウムフリー負極を用いた電池では、元々負極上に過剰な金属リチウムを含まないので、充電時に析出した金属リチウムが何らかの原因で失活してしまうと、その容量劣化を既存の金属リチウムから補うことができず、一般のリチウム二次電池に比べても特に初期サイクルでの容量劣化が顕著であるという問題もある。

【 0 0 0 7 】

なお、このリチウムフリー負極を用いた薄膜電池については、無機固体電解質と組み合わせることにより長寿命化およびサイクル特性の向上を図る試みがなされている (Solid State Ionics, 135, 33-45 (2000))。しかし、この薄膜電池は電池面密度が小さく、金属リチウムの析出量が少ないので、無機固体電解 40
質のひび割れなどによる寿命の低下が起こらないと考えられるが、面密度を大きくすると、単位面積当たりのリチウム析出量が多くなり、構成材料が全て無機化合物であるので、例えば無機固体電解質のひび割れなどにより特性の低下が生じてしまう。

【 0 0 0 8 】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、軽金属の析出・溶解反応を促進し、特性を向上させることができる負極およびその製造方法、並びにそれを用いた電池を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明による第1の負極は、軽金属を析出させる析出基板と、この析出基板に設けられ、 50

軽金属イオン伝導性を有する無機化合物層とを備えたものである。

【 0 0 1 0 】

本発明による第 2 の負極は、軽金属との反応性が異なる複数の層よりなり、軽金属を析出させる析出基板と、この析出基板に設けられ、軽金属イオン伝導性を有する無機化合物層とを備えたものである。

【 0 0 1 1 】

本発明による第 1 の負極の製造方法は、軽金属を析出させる析出基板の上に、乾式薄膜プロセスにより、軽金属イオン伝導性を有する無機化合物層を成膜する工程を含むものである。

【 0 0 1 2 】

本発明による第 2 の負極の製造方法は、軽金属との反応性が異なる複数の層よりなり、軽金属を析出させるための析出基板を形成する工程と、この析出基板の上に、乾式薄膜プロセスにより、軽金属イオン伝導性を有する無機化合物層を成膜する工程とを含むものである。

【 0 0 1 3 】

本発明による第 1 の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極は、軽金属を析出させる析出基板と、この析出基板に設けられ、軽金属イオン伝導性を有する無機化合物層とを有し、電解質は、電解液、ゲル状電解質あるいは高分子電解質を含むものである。

【 0 0 1 4 】

本発明による第 2 の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極は、軽金属との反応性が異なる複数の層よりなり、軽金属を析出させる析出基板と、この析出基板に設けられ、軽金属イオン伝導性を有する無機化合物層とを有し、電解質は、電解液、ゲル状電解質あるいは高分子電解質を含むものである。

【 0 0 1 5 】

本発明による第 1 および第 2 の負極では、軽金属イオン伝導性を有する無機化合物層により、軽金属の均一な析出・溶解反応が促進されると共に、軽金属の針状成長が抑制される。また、析出した軽金属と電解質との反応が抑制される。

【 0 0 1 6 】

本発明による第 1 および第 2 の負極の製造方法では、析出基板の上に乾式薄膜プロセスにより無機化合物層が成膜される。よって、析出基板と無機化合物層との界面が良好な状態に制御される。

【 0 0 1 7 】

本発明による第 1 および第 2 の電池では、本発明の負極を用いているので、軽金属の析出・溶解反応が促進されることにより、充放電効率の向上が図られる。また、軽金属の針状成長が抑制されることにより、ショートの危険性が小さくなると共に、析出した軽金属の脱落が防止され、容量劣化が小さくなる。更に、析出した軽金属と電解質との反応が抑制されることにより、電解質の組成の選択肢が広がり、電池の性能を高めることが可能となると共に、反応による容量劣化が防止される。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【 0 0 1 9 】

〔第 1 の実施の形態〕

図 1 および図 2 は本発明の第 1 の実施の形態に係る二次電池の構成を表すものであり、図 1 は組み立て時、すなわち初回充電前の構成を表し、図 2 は充電後の構成を表している。この二次電池は、フィルム状の外装部材 10 の内部に電池素子 20 を封入したものである。外装部材 10 は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム (A1) 箔およびポリエチレンフィルムをこの順に張り合わせたラミネートフィルムにより構成されている。外装部材 10 は、例えば、ポリエチレンフィルム側が電池素子 20 と対向するように配設されて

10

20

30

40

50

おり、外縁部が融着あるいは接着剤により密着されている。なお、外装部材10は、上述したラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルムあるいはポリプロピレンなどの高分子フィルムにより構成されてもよい。

【0020】

電池素子20は、負極21と正極22とが電解質23を介して対向配置されている。負極21は、成膜用基体21Aの上に、軽金属である金属リチウムを析出させる析出基板21Bと、その軽金属イオンであるリチウムイオン伝導性を有する無機化合物層21Cとがこの順に積層され、析出基板21Bに負極端子21Dが取り付けられた構造を有している。

【0021】

成膜用基体21Aは、析出基板21Bおよび無機化合物層21Cを成膜するためのものであり、成膜面の表面粗度は小さい方が良好な成膜性を得ることができるので好ましい。成膜用基体21Aを構成する材料としては、例えば、ガラス、シリコン(Si)、二酸化ケイ素(SiO₂)、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、アルチック(Al₂O₃-TiC)系セラミックスあるいはプラスチックが好ましい。中でも、プラスチックは、成膜用基体21Aの薄膜化が容易であり、高い柔軟性を得ることができると共に、表面粗度を小さくすることにより圧延金属箔と比べても良好な面を有する析出基板21Bを容易に形成することができるので好ましい。なお、成膜用基体21Aと析出基板21Bとの密着性が悪い場合には、成膜用基体21Aの表面に、図示しないが、クロム(Cr)、タンタル(Ta)あるいはチタン(Ti)などよりなるコンタクト層を設けるようにしてもよい。

20

【0022】

析出基板21Bは、充電時に金属リチウムを析出させる基板としての機能と共に、集電体としての機能も兼ね備えている。析出基板21Bを構成する材料としては、銅、ニッケル、チタン、モリブデン(Mo)、タンタル、それらのうちの少なくとも1種を含む合金、あるいはステンレスなどのリチウムとの反応性が低い金属材料が好ましい。リチウムとの反応性が高く容易に合金化する金属を用いると、充放電に伴い体積が膨張収縮し、析出基板21Bの破壊が起こってしまうからである。析出基板21Bの積層方向における厚み(以下、単に厚みと言う)は、電子伝導性があればいくつでもよいが、例えば3μm以下であることが好ましい。厚いと、析出基板21Bに生じる応力の影響や、生産性の問題を生じてしまうからである。

30

【0023】

なお、析出基板21Bと無機化合物層21Cとの間には、図2に示したように、充電時に析出した金属リチウムにより金属リチウム層21Eが形成されるようになっている。金属リチウム層21Eは、組み立て時には存在せず、また放電時には溶解するものである。すなわち、この二次電池では、負極活物質としてリチウムを用いている。

【0024】

無機化合物層21Cは、析出基板21Bにおける金属リチウムの均一な析出・溶解反応を促進すると共に、金属リチウムが針状に成長することを防止するためのものである。よって、クラックおよびピンホールなどが少ない良好な膜質を有することが好ましく、また充放電に伴い積層方向に可動な柔軟性を有することが好ましい。無機化合物層21Cは、例えば乾式薄膜プロセスにより形成されたものであり、その厚みは、例えば5μm以下であることが好ましい。あまり厚いと、電池のイオンインピーダンス(内部抵抗)が増加してしまうからである。

40

【0025】

無機化合物層21Cを構成する材料としては、例えば、薄膜化が可能であり、できるだけ高いイオン伝導性を有するものが好ましい。また、無機化合物層21Cは金属リチウム層21Eと直接接するので、金属リチウムと反応しないものか、または、金属リチウムとの反応生成物が電子伝導性を持たないものが好ましく、リチウムイオン伝導性は例えば $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上のできるだけ高いものが好ましい。但し、被覆効果の高いものであれば、これよりも小さいリチウムイオン伝導度を有するものでもかまわない。なお、無機

50

化合物層 21C は正極 22 とは直接触しないので、電解質としてイオン伝導性の無機化合物を用いる場合と異なり、高い分解電圧を有する必要はない。

【0026】

無機化合物層 21C を構成する好ましい材料としては、例えば、フッ化リチウム (LiF)、塩化リチウム (LiCl)、臭化リチウム (LiBr)、ヨウ化リチウム (LiI)、窒化リチウム (Li_3N)、リン酸リチウム (Li_3PO_4)、ケイ酸リチウム (Li_4SiO_4)、硫化リチウム (Li_2S)、リン化リチウム (Li_3P)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、硫酸リチウム (Li_2SO_4) および窒化ホスホリルリチウム (LiPON) からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むものが挙げられる。例えば、これらのうちのいずれか 1 種または 2 種以上からなるものでもよく、また、これらにイオン伝導性を向上させるために酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、硫化リン (P_2S_5)、硫化ケイ素 (SiS_2) などの他の化合物を添加したのもよい。これらのうちの 2 種以上を含むものとしては、リン酸リチウムとケイ酸リチウムとの固溶体 ($\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$) などが挙げられ、他の化合物を含むものとしては、硫化リチウムと硫化リンとの固溶体 ($\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$)、あるいは硫化リチウムと硫化ケイ素との固溶体 ($\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$) などが挙げられる。

【0027】

無機化合物層 21C を構成する好ましい材料としては、また、原材料に上述したリチウム化合物のうちの少なくとも 1 種を含むリチウム化合物を含有するものも挙げられる。このようリチウム化合物としては、例えば、リン酸リチウムを原材料として用い、窒素ガス雰囲気中において反応性スパッタリングを行うことにより得られる窒化ホスホリルリチウムがある。

【0028】

なお、無機化合物層 21C を構成する材料は、非晶質のものが好ましいが、結晶性を有するものでもよい。

【0029】

負極端子 21D は、例えば、アルミニウム、銅あるいはニッケルなどの金属材料により構成されており、一端部が外装部材 10 から外部に導出されている。

【0030】

正極 22 は、例えば、正極集電体 22A と正極活物質層 22B とが積層され、正極集電体 22A に正極端子 22C が取り付けられた構成を有している。正極集電体 22A は、例えば、アルミニウム箔などの金属箔により構成されている。正極活物質層 22B は、例えば、正極活物質と、カーボンブラックあるいはグラファイトなどの導電剤と、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを含有して構成されている。また、正極活物質層 22B は、例えば正極集電体 22A に成膜された正極活物質の薄膜により構成されていてもよい。但し、正極活物質層 22B の面密度は $0.3 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ 以上であることが好ましい。これよりも小さいと、高エネルギー密度という金属リチウム二次電池の利点を得られないからである。

【0031】

正極活物質としては、例えば、リチウム遷移金属酸化物あるいはリチウム含有リン酸化合物などのリチウム含有化合物が好ましい。この二次電池は組み立て時に負極 21 に金属リチウムが存在しないので、正極活物質としてはリチウムを含むものが好ましく、中でも、リチウム遷移金属複合酸化物およびリチウム含有リン酸化合物は高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。

【0032】

リチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば化学式 Li_xMO_2 で表されるものが挙げられる。式中、M は 1 種類以上の遷移金属元素を表し、特にコバルト (Co)、ニッケル、およびマンガン (Mn) からなる群のうちの少なくとも 1 種が好ましい。x の値は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.12$ である。このようリチウム遷移金属酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 Li_yN

$i, C o_{1-y} O_z$ (y および z は電池の充放電状態によって異なり通常、 $0 < y < 1$ 、 $0.7 < z < 1.02$ である)あるいはスピネル型構造を有する $LiMn_2O_4$ などが挙げられる。

【0033】

正極端子22Cは、例えば、アルミニウム、銅あるいはニッケルなどの金属材料により構成されており、一端部が外装部材10から外部に導出されている。なお、図1および図2では、紙面において上下に位置するように描いてあるが、実際は、紙面に対して前後にずれて位置している。

【0034】

電解質23には、例えば、液状の電解質である電解液、高分子化合物に電解液を保持させたいわゆるゲル状電解質、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた高分子電解質、あるいはこれらと無機固体電解質とを混合したものをを用いることが好ましい。無機固体電解質のみでは正極22と良好に接触させることが難しく、また電池自体の柔軟性が失われ、金属リチウムの析出・溶解に伴い電池の破壊が起こる恐れがあるからである。

【0035】

電解液としては、例えば、有機溶媒などの非水溶媒に電解質塩であるリチウム塩を溶解させたものが好ましい。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステルあるいはプロピオン酸エステルなどが挙げられ、これらのいずれか1種または2種以上を混合して用いてもよい。

【0036】

リチウム塩としては、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiCH_3SO_3$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCl$ あるいは $LiBr$ が挙げられ、これらのいずれか1種または2種以上を混合して用いてもよい。

【0037】

ゲル状電解質の高分子化合物としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリアクリロニトリルあるいはポリメタクリロニトリル、またはこれらを繰り返し単位に含むものが挙げられる。特に、酸化還元安定性の点からは、フッ素系高分子化合物が望ましい。

【0038】

高分子電解質の高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイドに代表されるようなエーテル結合を有するものが挙げられる。電解質塩としては、上述したリチウム塩が挙げられる。

【0039】

無機固体電解質としては、例えば、無機化合物層21Cと同様の材料よりなるものが挙げられる。

【0040】

電解質23の厚みは、電池自体に柔軟性を付与し、仮に無機化合物層21Cの破壊が起こった場合でも、ショートが起こらない程度の厚みが必要である。但し、高分子電解質の場合には、厚すぎるとインピーダンスが上昇し、エネルギー密度が低下してしまうので、 $50\mu m$ 以下とされることが好ましい。

【0041】

なお、図示しないが、負極21と正極22との間に、必要に応じてセパレータを設けるようにしてもよい。例えば、電解質23を電解液あるいはゲル状電解質により構成する場合には、セパレータを設けた方が好ましく、その場合には、例えばセパレータに電解質23

が含まれた状態となる。

【 0 0 4 2 】

このような構成を有する二次電池は、例えば次のようにして製造することができる。

【 0 0 4 3 】

まず、表面を研磨し洗浄した成膜用基体 2 1 A の上に、例えば、スパッタリング法、真空蒸着法、レーザーアブレーション法、イオンプレーティング法、あるいは C V D (C h e m i c a l V a p o r D e p o s i t i o n) 法などの乾式薄膜プロセス、または電解めっき法あるいは無電解めっき法など湿式薄膜プロセスにより、析出基板 2 1 B を成膜する。電解めっき法を用いる場合には、成膜用基体 2 1 A に予め電子伝導性を有するめっき下地を形成しておけばよい。

10

【 0 0 4 4 】

次いで、例えば、スパッタリング法、真空蒸着法、レーザーアブレーション法、イオンプレーティング法、あるいは C V D 法などの乾式薄膜プロセスにより、無機化合物層 2 1 C を成膜する。このような乾式薄膜プロセスを用いることにより、緻密で平準な化合物の薄膜を制御よく形成することができるので、析出基板 2 1 B と無機化合物層 2 1 C との界面、すなわち金属リチウムの析出面は均一な状態に制御される。また、析出基板 2 1 B は反応性の高い金属リチウムを含まず安定しているので、金属リチウムを含む場合と異なり、金属リチウムの酸化反応による界面の荒れが生じてしまうこともない。

【 0 0 4 5 】

原料には、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、窒化リチウム、リン酸リチウム、ケイ酸リチウム、硫化リチウム、リン化リチウム、炭酸リチウムおよび硫酸リチウムからなる群のうちの少なくとも 1 種を含むものを用いることが好ましい。すなわち、これらのうちのいずれか 1 種あるいは 2 種以上を用いてもよく、または、これらの少なくとも 1 種と、他の材料とを用いてもよい。また、これらの少なくとも 1 種を原料として用い、成膜時に反応ガスと反応させるようにしてもよい。また、無機化合物層 2 1 C を析出基板 2 1 B と異なる成膜装置により成膜するようにしてもよいが、同一あるいは連結された成膜装置により連続して成膜するようにしてもよい。

20

【 0 0 4 6 】

続いて、析出基板 2 1 B に負極端子 2 1 D を取り付け、負極 2 1 を形成する。

【 0 0 4 7 】

また、例えば、正極活物質と導電剤と結着剤とを混合して正極合剤を調製し、正極集電体 2 2 A に塗布して正極活物質層 2 2 B を形成する。または、正極集電体 2 2 A に、スパッタリング法、真空蒸着法、C V D 法、レーザーアブレーション法、イオンプレーティング法などの乾式薄膜プロセスにより、正極活物質層 2 2 B を成膜する。次いで、正極集電体 2 2 A に正極端子 2 2 C を取り付け、正極 2 2 を形成する。

30

【 0 0 4 8 】

そののち、負極 2 1 と正極 2 2 とを、無機化合物層 2 1 C の側と正極活物質層 2 2 B の側とを対向させ、電解質 2 3 を介して積層し、外装部材 1 0 の内部に封入する。なお、電解質 2 3 は、負極 2 1 と正極 2 2 との間に介在させた図示しないセパレータに含浸させるようにしてもよく、負極 2 1 および正極 2 2 の少なくとも一方に塗布することにより形成するようにしてもよく、負極 2 1 および正極 2 2 とは別に図示しない基板上で形成するようにしてもよい。これにより図 1 に示した二次電池が完成する。

40

【 0 0 4 9 】

この二次電池は、例えば次のように作用する。

【 0 0 5 0 】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 2 2 からリチウムイオンが離脱し、電解質 2 3 および無機化合物層 2 1 C を介して、図 2 に示したように、析出基板 2 1 B の表面に金属リチウムとなって析出し、金属リチウム層 2 1 E を形成する。放電を行うと、例えば、金属リチウム層 2 1 E から金属リチウムがリチウムイオンとなって溶出し、無機化合物層 2 1 C および電解質 2 3 を介して正極 2 2 に吸蔵される。

50

【 0 0 5 1 】

その際、無機化合物層 2 1 C はリチウムイオンの輸率が 1 であり、濃度分極がないので、析出基板 2 1 B における金属リチウムの均一な析出・溶解が促進される。また、無機化合物層 2 1 C により、金属リチウムが針状に成長することが防止されると共に、金属リチウム層 2 1 E と電解質 2 3 との反応が防止される。

【 0 0 5 2 】

このように本実施の形態では、負極 2 1 が析出基板 2 1 B と無機化合物層 2 1 C とを備えるようにしたので、析出基板 2 1 B における金属リチウムの析出・溶解反応を促進させ、充放電効率を向上させることができる。また、金属リチウムの針状成長を抑制することができ、ショートの大危険性を小さくすると共に、金属リチウムの脱落を防止し、容量の劣化を小さくすることができる。更に、金属リチウム層 2 1 E と電解質 2 3 との反応を抑制することができ、それにより電解質 2 3 の組成の選択肢が広がり、電池の性能を高めることができる。 10

【 0 0 5 3 】

また、析出基板 2 1 B に薄膜プロセスにより無機化合物層 2 1 C を成膜するようにしたので、析出基板 2 1 B と無機化合物層 2 1 C との界面を均一な状態に容易に制御することができ、金属リチウムを均一に析出させることができる。よって、サイクルに伴う容量の劣化を抑制することができる。

【 0 0 5 4 】

【 第 2 の実施の形態 】

図 3 は本発明の第 2 の実施の形態に係る二次電池の組み立て時における構成を表すものである。この二次電池は、電池素子 3 0 のうち負極 3 1 の構成が異なることを除き、第 1 の実施の形態と同一の構成を有している。よって、ここでは同一の構成要素には同一の符合を付し、その詳細な説明を省略する。 20

【 0 0 5 5 】

負極 3 1 は、第 1 の実施の形態の負極 2 1 から成膜用基体 2 1 A を削除し、析出基板 3 1 B に成膜用基体としての機能を持たせたことを除き、第 1 の実施の形態と同一の構成を有している。析出基板 3 1 B は、例えば、第 1 の実施の形態において説明したリチウムとの反応性が低い金属材料よりなる圧延金属箔、電解金属箔、あるいは成膜面を研磨した金属板により構成される。 30

【 0 0 5 6 】

この二次電池は、析出基板 3 1 B を成膜用基体として用いることを除き、第 1 の実施と同様にして製造することができる。また、第 1 の実施の形態と同様に作用し、同一の効果を有する。

【 0 0 5 7 】

【 第 3 の実施の形態 】

図 4 および図 5 は本発明の第 3 の実施の形態に係る二次電池の構成を表すものであり、図 4 は組み立て時の構成を表し、図 5 は充電後の構成を表している。この二次電池は、電池素子 4 0 のうち負極 4 1 の構成が異なることを除き、第 1 の実施の形態と同一の構成を有し、同様にして製造することができる。よって、ここでは同一の構成要素には同一の符合を付し、その詳細な説明を省略する。 40

【 0 0 5 8 】

負極 4 1 は、析出基板 4 1 B がリチウムとの反応性が異なる複数の層により構成されていることを除き、第 1 の実施の形態と同一の構成を有している。析出基板 4 1 B は集電体としての機能も兼ね備えており、例えば、図 4 および図 5 に示したように、リチウムとの反応性が低い低反応層 4 1 B 1 と、リチウムとの反応性が低反応層 4 1 B 1 よりも高い高反応層 4 1 B 2 とにより構成されている。低反応層 4 1 B 1 により析出基板 4 1 B の破壊を防止すると共に、リチウムと反応する高反応層 4 1 B 2 により金属リチウムの析出・溶解反応の活性を高めるためである。

【 0 0 5 9 】

低反応層 4 1 B 1 は、例えば、厚みが 3 μ m 以下であり、銅、ニッケル、チタン、モリブデン、タンタル、それらのうちの少なくとも 1 種を含む合金、あるいはステンレスなどにより構成されることが好ましい。高反応層 4 1 B 2 は、低反応層 4 1 B 1 よりもリチウムとの反応性が高い材料よりなり、例えば、銀 (Ag)、炭素 (C)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム、ケイ素 (Si)、カルシウム (Ca)、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、スズ (Sn)、バリウム (Ba)、鉛 (Pb)、ビスマス (Bi)、あるいはこれらのうちの少なくとも 1 種を含む合金により構成されることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

なお、高反応層 4 1 B 2 は、充放電の状態に応じてリチウムと化合物化している。但し、
高反応層 4 1 B 2 は、充電時に正極 2 2 より離脱したリチウムイオンをすべて取り込ませるためのものではなく、リチウムと化合物化した高反応層 4 1 B 2 の上で金属リチウムの析出・溶解反応を起こさせるためのものである。よって、リチウムとの化合物化が可逆でなくてもよいが、負極 4 1 はリチウムと化合物を形成しうる分の容量を持つことになるので、可逆である方が好ましい。

【 0 0 6 1 】

高反応層 4 1 B 2 の厚みは、例えば、3 μ m 以下であることが好ましい。厚すぎると、リチウムとの化合物化により膨張が顕著となり、負極 4 1 の破壊が起こってしまうからである。

【 0 0 6 2 】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 2 2 からリチウムイオンが離脱し、電解質 2 3 および無機化合物層 2 1 C を介して、高反応層 4 1 B 2 と化合物化したのち、図 5 に示したように、高反応層 4 1 B 2 の表面に金属リチウムとなって析出し、金属リチウム層 4 1 E を形成する。なお、金属リチウムの析出は、高反応層 4 1 B 2 の化合物化と競合して起こる場合もある。放電を行うと、例えば、金属リチウム層 4 1 E から金属リチウムがリチウムイオンとなって溶出し、無機化合物層 2 1 C および電解質 2 3 を介して正極 2 2 に吸蔵される。また、高反応層 4 1 B 2 の化合物化が可逆である場合には、高反応層 4 1 B 2 からリチウムイオンが離脱し、無機化合物層 2 1 C および電解質 2 3 を介して正極 2 2 に吸蔵される。

【 0 0 6 3 】

その際、第 1 の実施の形態と同様に、無機化合物層 2 1 C により金属リチウムの析出・溶解反応が促進されると共に、針状成長が防止され、更に金属リチウム層 4 1 E と電解質 2 3 との反応が防止される。また、本実施の形態では、高反応層 4 1 B 2 により金属リチウムの析出・溶解反応の活性が高くなっており、金属リチウムの析出・溶解反応がより促進される。

【 0 0 6 4 】

このように本実施の形態では、第 1 の実施の形態に加えて、析出基板 4 1 B が低反応層 4 1 B 1 と高反応層 4 1 B 2 とを有するようにしたので、第 1 の実施の形態における効果に加えて、析出基板 4 1 B における金属リチウムの析出・溶解反応の活性を高くすることができ、金属リチウムの析出・溶解反応をより促進させることができる。よって、充放電効
率をより向上させることができる。

【 0 0 6 5 】

〔第 4 の実施の形態〕

図 6 は本発明の第 4 の実施の形態に係る二次電池の組み立て時における構成を表すものである。この二次電池は、電池素子 5 0 のうち負極 5 1 の構成が異なることを除き、第 3 の実施の形態と同一の構成を有している。よって、ここでは同一の構成要素には同一の符号を付し、その詳細な説明を省略する。

【 0 0 6 6 】

負極 5 1 は、第 3 の実施の形態の負極 4 1 から成膜用基体 2 1 A を削除し、低反応層 5 1 B 1 に成膜用基体としての機能を持たせたことを除き、第 3 の実施の形態と同一の構成を
50

有している。低反応層 5 1 B 1 は、例えば、第 3 の実施の形態において説明したリチウムとの反応性が低い金属材料よりなる圧延金属箔、電解金属箔、あるいは成膜面を研磨した金属板により構成される。

【 0 0 6 7 】

この二次電池は、低反応層 5 1 B 1 を成膜用基体として用いることを除き、第 3 の実施と同様にして製造することができる。また、第 3 の実施の形態と同様に作用し、同一の効果を有する。

【 0 0 6 8 】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について、図 1 および図 2 を参照して詳細に説明する。 10

【 0 0 6 9 】

(実施例 1, 2)

第 1 の実施の形態において説明した二次電池を作製した。その際、負極 2 1 は次のようにして作製した。まず、表面粗さ (Ra) が $0.003 \mu\text{m}$ 程度の鏡面研磨ガラスよりなる成膜用基体 2 1 A を用意し、その表面をアセトンおよびイソプロピルアルコールにより十分に洗浄した。次いで、洗浄した成膜用基体 2 1 A の上に、直流マグネトロンスパッタリング装置を用い、チタンよりなる厚み 50 nm の図示しないコンタクト層を成膜し、続いて、銅よりなる厚み 500 nm の析出基板 2 1 B を成膜した。

【 0 0 7 0 】

そののち、析出基板 2 1 B の上に、真空蒸着法により、無機化合物層 2 1 C を成膜した。 20
実施例 1 では、フッ化リチウムを原料として用い、厚みは 200 nm とした。実施例 2 では、リン酸リチウムを原料として用い、厚みは 500 nm とした。また、実施例 1 および実施例 2 共に、チャンパー内の圧力は $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、成膜速度は $0.05 \text{ nm/sec} \sim 5 \text{ nm/sec}$ とし、膜厚制御は水晶振動子膜厚計により行った。無機化合物層 2 1 C を成膜したのち、析出基板 2 1 B に負極端子 2 1 D を取り付けた。

【 0 0 7 1 】

また、正極 2 2 は次のようにして作製した。まず、正極活物質であるリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) と、導電剤であるアセチレンブラックと、結着剤であるポリフッ化ビニリデンとを、分散媒である N-メチルピロリドンを用いて混合し、正極合剤を作製した。次いで、この正極合剤をアルミニウム箔よりなる正極集電体 2 2 A の上に塗布 30
し、一昼夜加熱乾燥したのち、ヒートプレスを行い、正極活物質層 2 2 B を形成した。続いて、正極集電体 2 2 A に正極端子 2 2 C を取り付けた。

【 0 0 7 2 】

更に、電解質 2 3 は次のようにして作製した。まず、モノマー溶液に電解質塩として LiBF_4 を溶解させたのち、モノマーを紫外線により架橋させた。次いで、24 時間以上の真空加熱乾燥を行い、厚み $40 \mu\text{m}$ 程度の高分子電解質とした。

【 0 0 7 3 】

作製した負極 2 1、電解質 2 3 および正極 2 2 はこの順に積層したのち、アルミラミネートフィルムよりなる外装部材 1 0 の内部に真空封入し、実施例 1 および実施例 2 の二次電池とした。 40

【 0 0 7 4 】

作製した実施例 1 および実施例 2 の二次電池について充放電を行い、充放電効率、充放電曲線およびサイクル効率を調べた。充電は、設計容量を 5 時間で放電しきる電流値で電池電圧が 4.2 V に達するまで定電流充電したのち、 4.2 V で電流値が定電流充電時の 5 % となるまで定電圧充電し、放電は、定電流充電時の電流値で電池電圧が 3.0 V になるまで定電流放電を行った。

【 0 0 7 5 】

表 1 に 1 サイクル目および 2 サイクル目における充放電効率、すなわち (放電容量 / 充電容量) $\times 100$ を示す。また、図 7 に 2 サイクル目の充放電曲線を示すと共に、図 8 に充放電サイクル数による放電容量の変化を示す。なお、図 8 の放電容量は正極容量基準で記 50

載している。

【 0 0 7 6 】

【 表 1 】

	析出基板	無機化合物層 の構成材料	充放電効率(%)	
			1 サイクル目	2 サイクル目
実施例 1	Cu(スパッタ)	LiF	92	91
実施例 2	Cu(スパッタ)	Li ₃ PO ₄	92	97
比較例 1	Cu(スパッタ)	—	87	85

10

【 0 0 7 7 】

また、実施例 1，2 に対する比較例 1 として、無機化合物層を成膜しないことを除き、他 20
は実施例 1，2 と同様にして二次電池を作製した。比較例 1 についても、実施例 1，2 と
同様にして、充放電試験を行い、充放電効率、充放電曲線およびサイクル効率を調べた。
その結果を表 1，図 7 および図 8 に合わせて示す。

【 0 0 7 8 】

表 1 から分かるように、実施例 1，2 によれば、1 サイクル目および 2 サイクル目につい
て共に、比較例 1 よりも高い充放電効率を得られた。1 サイクル目の充放電効率が高いの
は、無機化合物層を形成していない比較例 1 では、析出した金属リチウムが電解質 2 3 と
反応してしまうのに対して、本実施例では、無機化合物層 2 1 C によりその反応が防止さ
れたためであると考えられる。

【 0 0 7 9 】

また、図 7 から分かるように、実施例 1，2 によれば、比較例 1 に比べて充放電時におけ
る過電圧は多少大きくなっているが、大きな放電容量を得ることができた。実施例 1，2
における過電圧の増加は、主に電池内に界面が 1 つ増えたことによるインピーダンスの増
加によるもので、特に電解質 2 3 と無機化合物層 2 1 C との間ではリチウムイオンの輸率
が異なり、それにより生じる濃度分極が影響しているものと考えられる。一方、実施例 1
，2 で大きな放電容量が得られたのは、無機化合物層 2 1 C により金属リチウムの析出・
溶解反応が良好に行われたためであると考えられる。

30

【 0 0 8 0 】

更に、図 8 から分かるように、比較例 1 では 5 サイクル内で急激に容量が劣化しているの
に比べて、実施例 1，2 では容量劣化の傾向が小さく、特に実施例 2 ではサイクル特性の 40
大幅な向上が見られた。また、実施例 1，2 では、サイクルに伴うデンドライトの形成も
確認されなかった。

【 0 0 8 1 】

すなわち、析出基板 2 1 B に無機化合物層 2 1 C を設けるようにすれば、金属リチウムの
析出・溶解反応の均一化を図ることができると共に、析出した金属リチウム層 2 1 E と電
解質 2 3 との反応を防止でき、充放電効率およびサイクル特性などの電池特性を大幅に改
善できることが分かった。

【 0 0 8 2 】

(実施例 3)

実施例 3 では、第 2 の実施の形態において説明した二次電池を作製した。その際、析出基 50

板 3 1 B に厚さ 1 0 μ m の圧延銅箔を用いたことを除き、実施例 2 と同様にして作製した。すなわち、無機化合物層 2 1 C は真空蒸着法により形成し、原料にはリン酸リチウムを用い、厚みは 5 0 0 n m とした。また、本実施例に対する比較例 2 として、無機化合物層を成膜しないことを除き、他は、実施例 3 と同様にして二次電池を作製した。作製した実施例 3 および比較例 2 の二次電池について、実施例 1, 2 と同様にして充放電を行い、充放電効率を調べた。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 3 】

【表 2】

	析出基板	無機化合物層 の構成材料	充放電効率(%)	
			1 サイクル目	2 サイクル目
実施例 3	Cu(圧延)	Li_3PO_4	91	89
比較例 2	Cu(圧延)	—	86	66

10

【 0 0 8 4 】

表 2 から分かるように、実施例 3 によれば、実施例 1, 2 と同様に、1 サイクル目および 2 サイクル目について共に、比較例 2 よりも高い充放電効率を得られた。すなわち、析出基板に金属箔を用いた場合においても、無機化合物層 2 1 C により同様の効果を得られることが分かった。

20

【 0 0 8 5 】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、負極 2 1 と正極 2 2 とを積層した単層型の二次電池について説明したが、負極と正極とを積層し、巻回した巻回型の二次電池、あるいは負極と正極とを複数積層した積層型の二次電池についても同様に適用することができる。その場合、析出基板の両面に無機化合物層を形成するようにしてもよい。また、負極を湾曲させる場合には、湾曲部を避けるようなパターンで無機化合物層を形成するようにしてもよい。

30

【 0 0 8 6 】

また、上記実施の形態および実施例では、フィルム状の外装部材に電池素子を封入した二次電池について説明したが、他の形状、例えばいわゆる円筒型、角型、コイン型、ボタン型あるいはカード型などの二次電池についても適用することができる。更に、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

【 0 0 8 7 】

加えて、上記実施の形態および実施例では、軽金属としてリチウムを用いる場合について説明したが、ナトリウム (Na) あるいはカリウム (K) などの他のアルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウムなどのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属、またはリチウムあるいはこれらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。その際、析出基板、無機化合物層、正極活物質、あるいは電解質塩などは、その軽金属に応じて選択される。

40

【 0 0 8 8 】

更にまた、上記実施の形態では、析出基板 2 1 B, 3 1 B, 4 1 B の上に無機化合物層 2 1 C を成膜するようにしたが、電解質 2 3 に高分子電解質を用いる場合などには、正極 2 2 の上に電解質 2 3 を形成したのち、電解質 2 3 の上に無機化合物層 2 1 C を形成し、別途用意した析出基板 2 1 B, 3 1 B, 4 1 B を積層するようにしてもよい。

50

【 0 0 8 9 】

【 発 明 の 効 果 】

以上説明したように請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか 1 項に記載の負極、または請求項 1 1 ないし請求項 1 8 のいずれか 1 項に記載の電池によれば、析出基板と無機化合物層とを備えるようにしたので、析出基板における軽金属の析出・溶解反応を促進させ、充放電効率を向上させることができる。また、軽金属の針状成長を抑制することができ、ショート of 危険性を小さくすると共に、軽金属の脱落を防止し、容量の劣化を小さくすることができる。更に、析出した軽金属と電解質との反応を抑制することができ、それにより電解質の組成の選択肢が広がり、電池の性能を高めることができると共に、反応による容量劣化を防止することができる。

10

【 0 0 9 0 】

特に、請求項 5 ないし請求項 8 のいずれか 1 項に記載の負極、または請求項 1 5 ないし請求項 1 8 のいずれか 1 項に記載の電池によれば、析出基板を軽金属との反応性が異なる複数の層により構成するようにしたので、析出基板における軽金属の析出・溶解反応の活性を高くすることができ、軽金属の析出・溶解反応をより促進させることができる。よって、充放電効率をより向上させることができる。

【 0 0 9 1 】

また、請求項 9 または請求項 1 0 記載の負極の製造方法によれば、析出基板の上に乾式成膜プロセスにより無機化合物層を成膜するようにしたので、析出基板と無機化合物層との界面を容易に制御することができ、軽金属を均一に析出させることができる。よって、サイクルに伴う容量の劣化を抑制することができる。

20

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 図 1 】 本発明の第 1 の実施の形態に係る二次電池の組み立て時の構成を表す断面図である。

【 図 2 】 図 1 に示した二次電池の充電後の構成を表す断面図である。

【 図 3 】 本発明の第 2 の実施の形態に係る二次電池の組み立て時の構成を表す断面図である。

【 図 4 】 本発明の第 3 の実施の形態に係る二次電池の組み立て時の構成を表す断面図である。

【 図 5 】 図 4 に示した二次電池の充電後の構成を表す断面図である。

30

【 図 6 】 本発明の第 4 の実施の形態に係る二次電池の組み立て時の構成を表す断面図である。

【 図 7 】 本発明の実施例に係る充放電曲線を表す特性図である。

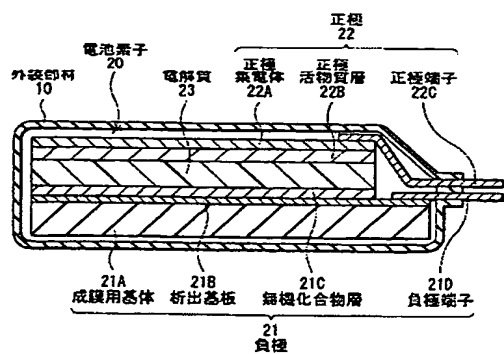
【 図 8 】 本発明の実施例に係る充放電サイクル数と放電容量との関係を表す特性図である。

【 符 号 の 説 明 】

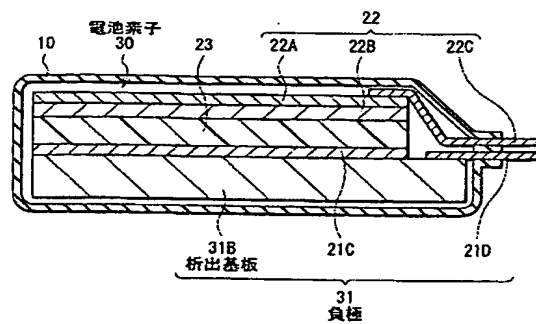
1 0 … 外装部材、2 0, 3 0, 4 0, 5 0 … 電池素子、2 1, 3 1, 4 1, 5 1 … 負極、
2 1 A … 成膜用基体、2 1 B, 3 1 B, 4 1 B, 5 1 B … 析出基板、2 1 C … 無機化合物層、
2 1 D … 負極端子、2 1 E … 金属リチウム層、2 2 … 正極、2 2 A … 正極集電体、2
2 B … 正極活物質層、2 2 C … 正極端子、2 3 … 電解質、4 1 B 1, 5 1 B 1 … 低反応層
、4 1 B 2 … 高反応層

40

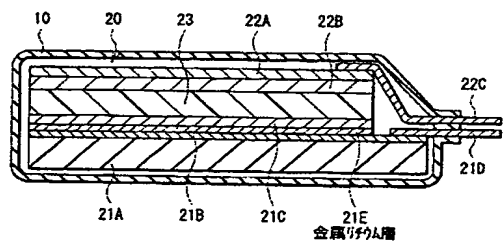
【 図 1 】



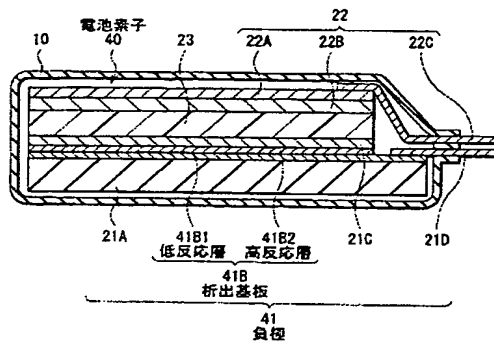
【 図 3 】



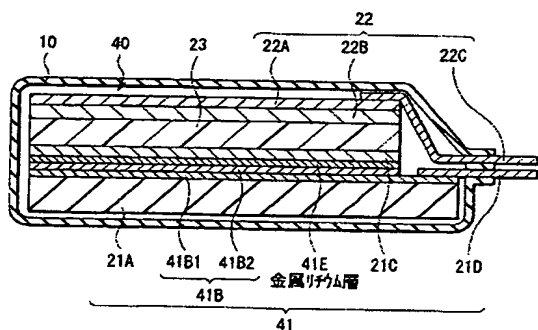
【 図 2 】



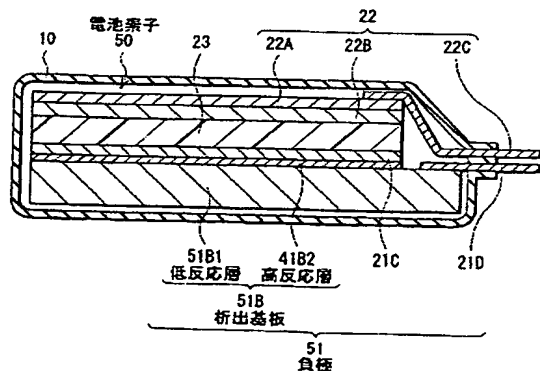
【 図 4 】



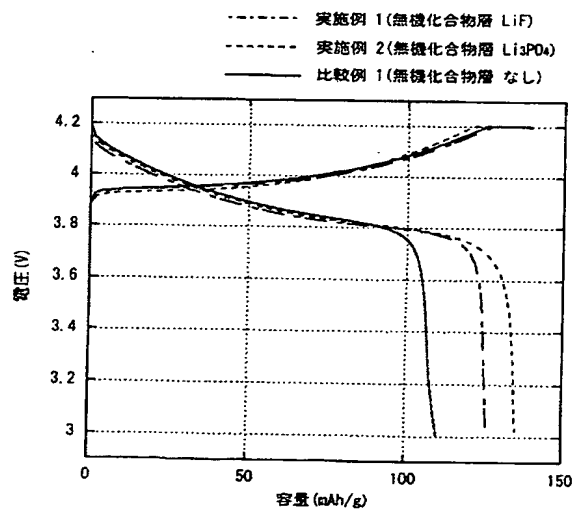
【 図 5 】



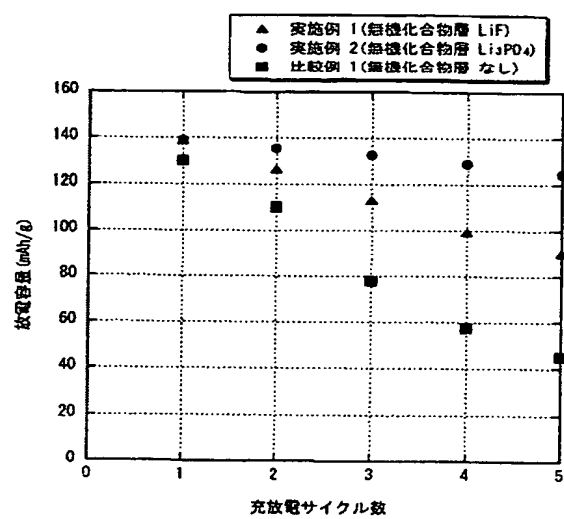
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AJ12 AK03 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 AM12 AM16
BJ04 BJ12 CJ24 DJ07 EJ01
5H050 AA07 AA15 BA17 BA18 CA08 CA09 CB12 DA03 DA06 DA07
FA02 GA24

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-087402

(43)Date of publication of application : 18.03.2004

(51)Int.Cl. H01M 4/04
H01M 4/02
H01M 4/66
H01M 10/40

(21)Application number : 2002-249529

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 28.08.2002

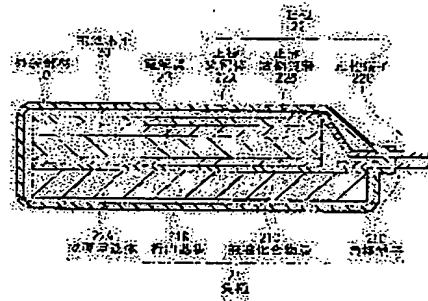
(72)Inventor : KONISHI KE ISAMU
NODA KAZUHIRO

(54) NEGATIVE ELECTRODE, ITS MANUFACTURING METHOD AND BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode capable of promoting the deposition/dissolution reaction of a light metal and improving a characteristic and its manufacturing method, and to provide a battery using it.

SOLUTION: The negative electrode 21 has a structure where a deposition substrate 21B for depositing Li and an inorganic compound layer 21C having Li ion conductivity formed by a dry film forming process are laminated on a substrate 21A for film forming. The deposition substrate 21B is made of a metal material which has low reactivity with Li, such as Cu, Ni, Ti, Mo, Ta, stainless steel, and Li deposits on the interface with the inorganic compound layer 21C in charging. In this case, the uniform deposition/dissolution reaction of Li is promoted by the inorganic compound layer 21C, and the needle growth of Li is controlled. In addition, a reaction between Li and an electrolyte 23 is restrained.



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**